

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3328993号

(P3328993)

(45)発行日 平成14年9月30日(2002.9.30)

(24)登録日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl.

C 25 B 1/02  
// C 01 B 3/32

識別記号

F I

C 25 B 1/02  
C 01 B 3/32

A

請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平5-108394

(22)出願日 平成5年5月10日(1993.5.10)

(65)公開番号 特開平6-321501

(43)公開日 平成6年11月22日(1994.11.22)  
審査請求日 平成11年12月15日(1999.12.15)

(73)特許権者 000002130

住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 岡 良雄

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友  
電気工業株式会社 大阪製作所内

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外2名)

審査官 平塚 政宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素発生方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】陽イオン交換膜の対向する両面に1対の電極を設け、一方に設けられた触媒を含む電極に、メタノールと水を少なくとも含む燃料を接触させ、前記1対の電極に電圧を印加して前記電極から電子を取出すことによって前記電極上で前記メタノールおよび水から水素イオンを発生させる反応を進行させ、発生させた前記水素イオンを、前記陽イオン交換膜の対向する1対の面の他方に設けられた電極において、電子の供給により水素分子に変換することを特徴とする、水素発生方法。  
10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気化学装置を用いた水素発生方法に関する。

2

【0002】

【從来の技術】從来より、炭化水素燃料から水素を発生させるための装置として、リフォーマがある。

【0003】リフォーマにおいて行なわれる水素発生方法には、原料ガスに水蒸気を加えて原料炭化水素を水素、一酸化炭素および二酸化炭素に変換させる水蒸気改質法と、原料炭化水素の一部を燃焼させて水素、一酸化炭素および二酸化炭素を得る部分酸化法(部分燃焼法)とがある。

【0004】炭化水素を一般にC<sub>n</sub>H<sub>m</sub>で表わせば、水蒸気改質法において起こる反応を【化1】、部分酸化法において起こる反応を【化2】にそれぞれ示すことができる。

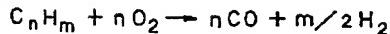
【0005】

【化1】



【0006】

【化2】



【0007】これらの反応において、一酸化炭素の一部は次に示す反応を起こし、これらの反応は平衡を保って進行する。

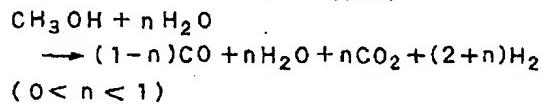
【0008】

【化3】



【0009】

【化4】



【0013】この反応は、0~20 kg/cm<sup>2</sup> の圧力、200~600°Cの温度に設定することが好ましいとされている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述した反応を行なった後、リフォーマーを出るガス中には、かなりの濃度の一酸化炭素が含まれている。

【0015】このため、ガス漏れが万一発生した場合、一酸化炭素中毒の危険が伴う。また、リフォーマーを出るガスを触媒反応に用いる際、このガス中に含まれる一酸化炭素が触媒を被毒し、正常な反応を妨げる場合がある。

【0016】そこで、一酸化炭素の残存量を低くするため、【化3】の反応を右に押し進めるべく、一酸化炭素転化器という装置が用いられる。一酸化炭素転化器では、発熱反応である【化3】の反応を押し進めたために、まず350°C~370°C程度に反応温度を設定し、反応速度を高めるため鉄-クロム系などの触媒を用いて、いわゆる高温転化(Hot Shift)を行ない、さらに、銅-亜鉛系の触媒を用いて、200~230°C程度で低温転化(Cold Shift)を行なわせる。これにより一酸化炭素濃度を減少させることができる。

【0017】燃料がアルコールの場合は、この改質反応の後、改質ガスのCOをさらに低減するため、COシフト触媒が用いられる。COシフト処理では、COがH<sub>2</sub>Oとの反応により1%程度の濃度にまで低減される。また、さらにCO濃度を引き下げるためには、第2のCO低減装置によって、改質ガスをさらに空気と反応させることにより、100 ppmまで低減が可能である。しかし、このような方法では、装置が複雑になり、高温を要

10

\*

30

40

50

【0010】【化1】は吸熱反応で、他の反応は発熱反応である。したがって、【化1】の反応では外部から加熱する必要があり、通常、ニッケル系の触媒を充填した耐熱金属製の反応管で、温度800°C~900°Cにおいて反応が行なわれる。一方、このような温度では、【化3】および【化4】の反応はあまり右側に進行せず、たとえば850°Cでの反応の場合、二酸化炭素の濃度は13~14%、メタンの濃度は3~4%である。

【0011】また、炭化水素の代わりにアルコールの一種であるメタノールを用いた場合は、水と次式のような反応で改質が進行する。

【0012】

【化5】

【0013】この反応は、0~20 kg/cm<sup>2</sup> の圧

力、200~600°Cの温度に設定することが好ましいとされている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上述した反応を行なった後、リフォーマーを出るガス中には、かなりの濃度の一酸化炭素が含まれている。

【0015】このため、ガス漏れが万一発生した場合、一酸化炭素中毒の危険が伴う。また、リフォーマーを出るガスを触媒反応に用いる際、このガス中に含まれる一酸化炭素が触媒を被毒し、正常な反応を妨げる場合がある。

【0016】そこで、一酸化炭素の残存量を低くするため、【化3】の反応を右に押し進めるべく、一酸化炭素転化器という装置が用いられる。一酸化炭素転化器では、発熱反応である【化3】の反応を押し進めたために、まず350°C~370°C程度に反応温度を設定し、反応速度を高めるため鉄-クロム系などの触媒を用いて、いわゆる高温転化(Hot Shift)を行ない、さらに、銅-亜鉛系の触媒を用いて、200~230°C程度で低温転化(Cold Shift)を行なわせる。これにより一酸化炭素濃度を減少させることができる。

【0017】燃料がアルコールの場合は、この改質反応の後、改質ガスのCOをさらに低減するため、COシフト触媒が用いられる。COシフト処理では、COがH<sub>2</sub>Oとの反応により1%程度の濃度にまで低減される。また、さらにCO濃度を引き下げるためには、第2のCO低減装置によって、改質ガスをさらに空気と反応させることにより、100 ppmまで低減が可能である。しかし、このような方法では、装置が複雑になり、高温を要

するなどという問題がある。

【0018】本発明の目的は、上記のような複雑なフローシステムを用いず、燃料から、一酸化炭素をほとんど発生させずに水素ガスを生成できる方法を提供することにある。

【0019】本発明のさらなる目的は、メタノールおよび水を含む燃料から、電気化学的に一酸化炭素をほとんど発生させずに、水素を生成できる方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に使用する電気化学装置は、対向する1対の表面を有する陽イオン交換膜と、陽イオン交換膜の対向する1対の表面にそれぞれ設けられ、触媒を含む材料からなる1対の電極と、1対の電極の一方で燃料を供給するための燃料供給手段とを備える。本発明に使用する電気化学装置では、燃料を供給される一方の電極において、燃料から陽イオンを発生させ、発生された陽イオンを陽イオン交換膜を介して1対の電極の他方上で電子供給により分子に変換させる。

【0021】本発明において、陽イオン交換膜は、陽イオンを選択的に透過させるものであれば特に限定されるものではない。陽イオン交換膜として、固体高分子電解質膜、リン酸を含むマトリックスからなる膜、硫酸を含むマトリックスからなる膜、固体電解質よりなる膜などを挙げることができる。また、陽イオン交換基として、スルホン酸、ホスホン酸、硫酸エチル、リン酸エチルなどを有するイオン交換膜を用いることができる。

【0022】本発明において、電極に含有される触媒には、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、金、イリジウムおよびこれらの元素の少なくともいずれかを含む合金等を用いることができる。

【0023】1対の電極は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、金、イリジウムおよびこれらの元素の少なくともいずれかを含む合金等の触媒材料自体から形成してもよいし、導電性のカーボン電極等に触媒材料を担持させたもの等から形成してもよい。

【0024】本発明に従う電極は、たとえば、陽イオン交換膜の膜表面の多孔構造内に、電極材料を析出させることによって形成することができる。その他、本発明に従う電極は、導電性電極基材に触媒材料を電解または無電解メッキすること等により形成することができる。

【0025】本発明に使用する装置において、燃料供給手段は、たとえば、電極の一方に燃料を接触させるため、燃料を収容する容器もしくは槽、該容器もしくは槽に燃料を所定の圧力で送り込むためのポンプ等を備えることができるが、これらに限定されず、電極に燃料を供給する機構であれば、いかなるものを用いることもできる。

【0026】本発明に使用する装置において、燃料には少なくともメタノールおよび水を含むものを用い、一方の電極から水素イオン、他方の電極から水素分子を発生させることができる。このような装置において、電極に含まれる触媒として、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、金、イリジウムおよびこれらの元素の少なくともいずれかを含む合金等が好ましく用いられる。

【0027】また、上述した水素を発生させる装置において、他方の電極側に、水素を選択的に透過させることができるとする材料からなる膜を設けることができる。このような膜は、水素透過膜として名づけることができ、水素分子の透過率が、他の物質の透過率に比べて高いものである。このような膜として、たとえば、ポリイミド、ポリスチレン等の高分子からなる膜、Pd合金からなる膜、Ti系、Mn系(Mnはミッシュメタルを示す)、La系、Mg系等の水素吸蔵合金などからなる膜を用いることができる。

【0028】また、上述した装置により水素を発生する方法を提供することができ、この方法は、陽イオン交換膜の対向する両面に1対の電極を設け、一方に設けられた触媒を含む電極に、メタノールと水を少なくとも含む燃料を接触させ、1対の電極に電圧を印加して電極から電子を取り出すことによって電極上でメタノールおよび水から水素イオンを発生させる反応を進行させ、発生させた水素イオンを陽イオン交換膜の対向する1対の面の他方に設けられた電極において、電子の供給により水素分子に変換することを特徴とする。

【0029】

【作用】本発明の作用機構を図を用いて以下に説明する。

【0030】図1は、本発明に従う電気化学装置の一例を示す模式図である。電気化学装置100において、たとえば、固体高分子電解質膜からなる陽イオン交換膜1

01の両側には、白金触媒をそれぞれ担持させた燃料用電極102および対向電極103が設けられる。

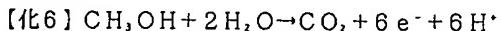
【0031】このような陽イオン交換膜と1対の電極からなる接合体は、たとえば、セバレータ106と107の間に挟むことができる。燃料用電極102側のセバレータには、燃料供給用兼CO<sub>2</sub>排出用溝108a～eがさらに形成され、対向電極103側のセバレータ107には、水素排出用溝109a～eがさらに形成されている。

【0032】燃料用電極102には、燃料を液体または気体の状態で燃料供給用兼CO<sub>2</sub>排出用溝108a～eに通過させることにより、燃料が供給され、かつ電極に接触される。

【0033】燃料用電極102と対向電極103は、セバレータ106および107をそれぞれ介して、外部回路104に電気的に接続される。両電極の間には、電圧が印加され、燃料用電極102側がプラス、対向電極103側がマイナスとされる。

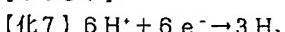
【0034】上述した装置において、燃料用電極102に燃料であるメタノールとともに水または水蒸気を供給し、外部回路104を通じて、燃料用電極102から電子を引き抜くように電圧を印加する。その結果、燃料用電極102では、次の反応が進行する。

【0035】



【0036】このようにして発生した水素イオンは、陽イオン交換膜を通過し、対向電極103で次のように変換される。

【0037】



【0038】このようなプロセスにより、対向電極103側で、水素を選択的に生成させることができる。したがって、本発明のプロセスによれば、CO<sub>2</sub>の生成は抑制される。

【0039】また、対向電極で生じたガスを、上述した水素透過膜を介して採集すれば、水蒸気や他の不純物の濃度を低下させ、純度の高い水素ガスを得ることができる。

【0040】

【実施例】

実施例1

図1に示す装置を用いて水素ガスを製造した。

【0041】本実施例において、電極は次のようにして形成した。固体高分子電解質膜からなる陽イオン交換膜として、NAFION117<sup>®</sup>(デュポン社製)を用いた。金属塩として、3%塩化白金酸液、還元剤として1%NaBH<sub>4</sub>溶液を用い、陽イオン交換膜に還元剤を浸透させた後、膜表面を塩化白金酸溶液に接触させて、白金層を析出させた。この方法により、膜の両面に、多孔質の白金触媒層を形成し、1対の電極とした。

【0042】このように膜の両側に電極が形成された接合体を組んだ図1の装置において、燃料用電極102側に、モル比がメタノール：水=1:2のメタノール－水混合液を供給し、接合体からなるセルの温度を30°Cに設定した。そして、燃料用電極102側をプラスとし、燃料用電極102と対向電極103の間に0.2Vの電圧を加えたところ、 $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、燃料用電極102からCO<sub>2</sub>が、対向電極103から水素ガスが発生した。発生した水素中には一酸化炭素は検出されなかった。

## 【0043】実施例2

実施例1の装置において、対向電極上に水素透過膜としてポリイミド高分子膜を設け、この膜を介して水素を採集した。実施例1と同様な条件にて、燃料用電極と対向電極の間に0.2Vの電圧を印加したところ、 $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、燃料用電極からCO<sub>2</sub>が、対向電極から水素ガスが発生した。ポリイミド高分子膜を介して採集された水素中には、一酸化炭素は検出されなかった。

## 【0044】

\* 【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来のような複雑な反応系およびフローシステムは必要でなく、非常にシンプルな装置によって、純度の高い水素を生成させることができる。本発明によれば、CO等の不純物の生成は抑制される。

【0045】このため、一酸化炭素による中毒の危険が回避されるとともに、生成される水素ガスについて、触媒の被毒による化学反応性の低下も防止される。

## 【図面の簡単な説明】

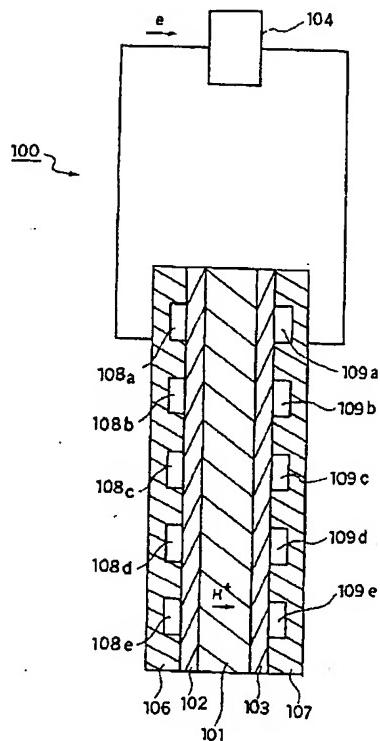
10 【図1】本発明に従う電気化学装置の一具体例を示す概略断面図である。

## 【符号の説明】

- 100 電気化学装置
- 101 陽イオン交換膜
- 102 燃料用電極
- 103 対向電極
- 104 外部回路
- 106 セパレータ
- 107 セパレータ

\*20

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平6-73583 (JP, A)  
特開 平6-73852 (JP, A)  
特開 昭58-11790 (JP, A)  
水素エネルギーシステム研究会, 水素  
エネルギー読本, 日本, オーム社, 1982  
年 1月25日, 第1版, 149-152,  
「[2] 燃料電池の原理」の項

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C25B 1/02  
C01B 3/32